

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

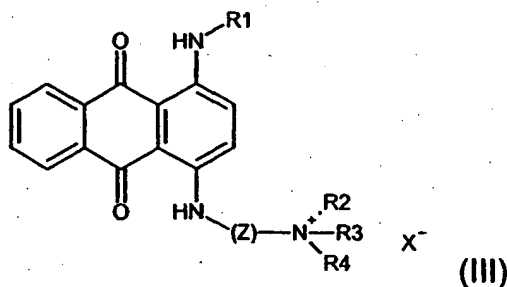
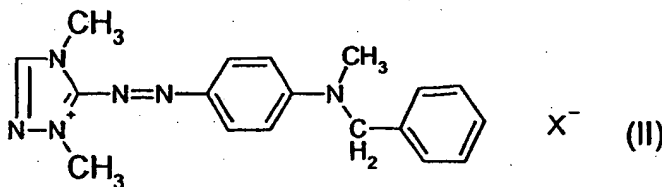
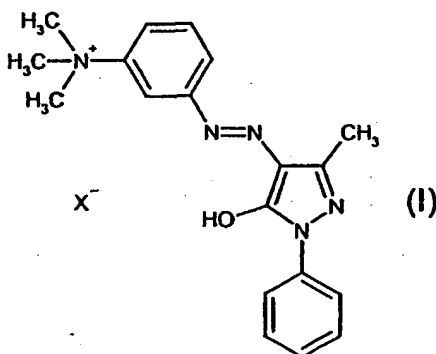
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/022232 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/13, D06P 1/32 (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAVET, Manuela [DE/CH]; Chemin de la Combetta 21, CH-1723 MARLY (CH). GÖTTEL, Otto [DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH). DOUSSE, Christel [CH/CH]; Impasse du Verger 2, CH-1784 Courtepin (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07813
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juli 2002 (13.07.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 44 882.1 12. September 2001 (12.09.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LIGHTENING DYE WITH DIRECT-DYEING COLORANTS

(54) Bezeichnung: AUFHELLENDES HAARFÄRBEMITTEL MIT DIREKTZIEHENDEN FARBSTOFFEN



(57) Abstract: The object of the invention is an agent for lightening and dyeing keratin fibers, said agent containing (a) an oxidant and (b) at least one yellow direct-dyeing colorant of formula (I) and/or a red, direct-dyeing colorant of formula (II) and/or a blue, direct-dyeing colorant of formula (III), in addition to (c) a basic pH value. The invention also relates to a method for dyeing keratin fibers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, welches (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist, (I); (II); (III); sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/022232 A2



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

### Aufhellendes Haarfärbemittel mit direktziehenden Farbstoffen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Aufhellen und gleichzeitigen Färben von Haaren, welche spezielle direktziehende Farbstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Färbeergebnis im Wesentlichen in Oxidationsfärbemittel und nicht-oxidative Tönungen unterteilt.

Oxidative Haarfarben haben heutzutage eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion von bestimmten Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittel. Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare eingesetzt werden, müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen. So müssen sie physiologisch verträglich sein und Färbungen in der jeweils gewünschten Intensität liefern. Außerdem sollen die Haarfärbungen möglichst beständig gegen die Einwirkung von Licht, Dauerwellmitteln und Säuren sowie Reibung sein und unter normalen Bedingungen mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben.

Als Entwicklersubstanzen werden insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt. Häufig eingesetzte Kupplerverbindungen sind: Resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 4-Chlorresorcin und Derivate des m-Phenylendiamin. Die Verwendung dieser Substanzen

kann bei bestimmten Personen zu Unverträglichkeiten führen. Einmal sensibilisierte Personen müssen diese Substanzen zur Verhinderung von Allergien meiden, so dass sie je nach gewünschtem Farbton auf direktziehende Färbemittel ausweichen müssen.

Im Vergleich zu oxidativen Färbungen besitzen nicht-oxidative Färbungen in der Regel jedoch eine geringere Haltbarkeit und einen schlechteren Farbausgleich. Zudem sind direktziehende Färbemittel in der Regel nicht in der Lage das Haar "hellerzufärben", da viele Direktzieher die zum Aufhellen benötigten Oxidationsmittel und/oder den nötigen pH-Wert von größer/gleich 9 nicht vertragen. Die Vorteile von direktziehenden gegenüber oxidativen Färbungen liegen in der im allgemeinen geringeren Haarschädigung, da normalerweise mit niedrigeren pH-Werten (kleiner 9) und ohne Oxidationsmittel gearbeitet wird. Verschiedentlich werden Direktzieher auch als Nuancierhilfen in oxidativen Färbemitteln eingesetzt. Meistens handelt es sich um Nitrofarbstoffe, die als kleine ungeladene Moleküle zwar leicht ins Haar eindringen können, aber aufgrund ihrer Grösse und fehlenden Ladung genauso leicht wieder ausgewaschen werden. Anionische Azofarbstoffe sind häufig zwar oxidationsstabil, ergeben aber im allgemeinen nur in sauren pH-Bereichen in denen man nicht gleichzeitig aufhellen kann ausreichend intensive Färbungen.

In der WO 97/20545 werden direktziehende Farbstoffe im Gelb- und Rotbereich erwähnt, die aufgrund ihrer Struktur und Ladung sowohl eine guten Haftung im Haar als auch aufgrund ihrer Stabilität den gleichzeitigen Einsatz von Oxidationsmitteln ermöglichen sollen. Ein komplettes Färbesystem muss jedoch sowohl im Naturtonbereich als auch im Modetonbereich eine breite Palette verschiedener Farbnuancen

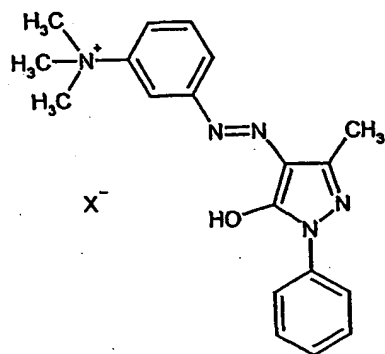
ermöglichen, das heißt sowohl gelbe, rote und blaue Farbnuancen für den Modetonbereich als auch blonde, braune und schwarze Farbnuancen für den Naturtonbereich zur Verfügung stellen, wobei die Naturtöne gegebenenfalls auch durch Mischen verschiedener roter, gelber und blauer Farbstoffe hergestellt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein gegenüber basischen pH-Werten und Oxidationsmitteln beständiges direktziehendes Färbesystem -insbesondere für den gelben, roten und blauen Farbbereich- zur Verfügung zu stellen, welches sowohl die Nuancierung von Modetönen als auch Naturtönen erlaubt.

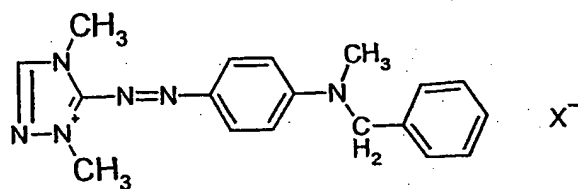
Es wurde nunmehr gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von bestimmten direktziehenden kationischen Farbstoffen gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern -insbesondere Haaren-, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist,

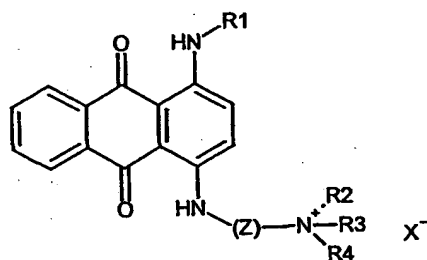
4



(I)



(II)



(III)

worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe (insbesondere eine Hydroxyethylgruppe) darstellt,  
**R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen,  
**Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und

X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

Vorzugsweise werden Farbstoffe der Formel (III) eingesetzt, in denen R<sub>1</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> eine Methylgruppe darstellen und R<sub>4</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, Z einem C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkylen-Diradikal entspricht und X<sup>-</sup> ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid oder Alkylsulfat darstellt.

Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (III) kann in Analogie zu dem in der EP-OS 0 758 547 beschriebenen Herstellungsverfahren erfolgen. So kann zum Beispiel die Herstellung des N,N-Dimethyl-3-[[4-(methyldamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorids beziehungsweise -bromids nach dem Beispiel 3 der EP-OS 0 758 547 erfolgen, wobei jedoch anstelle des Propyljodids das Propylchlorid beziehungsweise Propylbromid verwendet wird.

Als bevorzugter gelber Farbstoff der Formel (I) ist das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethylbenzenaminium-chlorid beziehungsweise das 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid (Basic Yellow 57) zu nennen, während als bevorzugter roter Farbstoff der Formel (II) das 3(oder5)-[[4-[Benzyl-methyldamino]phenyl]-azo]-1,2-(oder 1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (C.I. Basic Red 46) zu nennen ist.

Besonders bevorzugte blaue Farbstoffe der Formel (III) sind das N,N,N-Trimethyl-3-[[4-(methyldamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]-amino]-1-propanaminium-methylsulfat (Handelsname: "Astrazonblau

FGLN"), das N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und das N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann die Farbstoffe der Formel (I), (II) oder (III) sowohl alleine als auch im Gemisch miteinander enthalten, wobei eine Mischung aus mindestens einem Farbstoff der Formel (III) mit mindestens einem Farbstoff der Formel (I) und/oder (II) besonders bevorzugt ist.

Der Gesamtgehalt an den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) beträgt in dem erfindungsgemäßen Färbemittel etwa 0,001 bis 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,005 bis 4 Gewichtsprozent.

Zur Erweiterung der Farbpalette kann das erfindungsgemäße Färbemittel neben den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) zusätzlich weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe enthalten.

Als natürliche Farbstoffe können Pflanzenfarbstoffe wie zum Beispiel Henna oder Indigo genannt werden, während als synthetische nicht-oxidative Farbstoffe Azofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Chinonfarbstoffe und insbesondere Nitrofarbstoffe, wie zum Beispiel 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxy-



propyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-1-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino] -2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14) und 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), genannt werden können.

Desweiteren können neben den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) zusätzlich auch weitere kationische Azofarbstoffe, beispielsweise 1,4-Dimethyl-5-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C.I. 11055; Basic Red 22), 1-Methyl-4-[[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-chlorid (Basic Yellow 87), 1-Methyl-4-[(E)-[methyl(4-methoxyphenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-chlorid, 1-Methyl-4-[(methyl[4-methoxyphenyl]hydrazono)methyl]pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow 91), 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51), 5-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,2-dimethyl-1H-pyrazol-2-ium-chlorid, 1,3-Dimethyl-2-[[4-(methylamino)phenyl]azo]-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 109), 2-[[4-Aminophenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid, 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1-methylpyridinium-chlorid und N,N-Dimethyl-4-[(E)-(1-oxido-4-pyridinyl)diazenyl]anilin, enthalten sein.

Je nach verwendeter Farbträgermasse können in speziellen Fällen auch mit den verwendeten kationischen Farbstoffen verträgliche anionische („saure“) Farbstoffe zugesetzt werden.

Der Gesamtgehalt an natürlichen und/oder synthetischen nicht-oxidativen Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel beträgt etwa 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 12 Gewichtsprozent.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemässen Färbemittel auch oxidative Farbstoffvorstufen, wie zum Beispiel Paraphenylendiamine, Metaphenylendiamine, Aminophenole oder 4,5-Diaminopyrazole zugesetzt werden.

Die zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen können in dem Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Zur Erhöhung der Farbintensität können erforderlichenfalls die in kosmetischen Systemen üblichen Carrier zugesetzt werden. Geeignete Verbindungen werden zum Beispiel in der DE-OS 196 18 595 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete Carrier sind zum Beispiel Benzylalkohol, Vanillin und Isovanillin.

Die vorstehend beschriebenen Farbstoffe werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffe mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure,

Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungsstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Färbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Mischen der die Farbstoffe enthaltenden Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise einer 3- bis 6prozentigen, wässrigen Lösung, in Betracht. Das Gewichtsverhältnis zwischen Farbträgermasse und Oxidationsmittel beträgt hierbei vorzugsweise etwa 5:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Konzentrationen an oxidativen Farbstoffvorstufen im Färbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung der Keratinfaser (insbesondere der Haare) beabsichtigt ist, verwendet.

Des pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Färbemittel stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die pH-Werte der Farbträgermasse des Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Das gebrauchsfertige Mittel weist einen basischen pH-Wert von größer 7, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 11, auf. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)amino-methan, Monoethanolamin und Triethanol-

amin, oder Mischungen von organischen Aminen und Ammoniak sowie anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden können. Bei zu hohen pH-Werten kann mit anorganischen oder organischen Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, korrigiert werden.

Anschließend trägt man eine für die Färbebehandlung ausreichende Menge, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf die Keratinfaser auf und läßt das Gemisch bei etwa 15 bis 50 °C, vorzugsweise 30 bis 40 °C, etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf die Keratinfaser einwirken, spült sodann die Keratinfaser mit Wasser aus und trocknet sie. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird die Keratinfaser getrocknet.

Außerdem ist es möglich, bei Färbungen von unterschiedlich stark geschädigtem Haar (beispielsweise Nachfärbungen schon oxidativ gefärbter Haarpartien), auf die vorgeschädigten Haarpartien (zum Beispiel die Haarspitzen) die Farbträgermasse ohne Oxidationsmittel -pur oder nur mit einer weiteren sauren, neutralen oder basischen wässrigen Komponente verdünnt- aufzutragen, während man auf die gering oder gar nicht vorgeschädigten Haarpartien (beispielsweise den Haaransatz und die Haarlängen) die mit dem Oxidationsmittel vermischte Farbträgermasse aufträgt. Die zur Verdünnung eingesetzte wässrige Komponente kann die oben üblichen Zusätze für Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen

enthalten. Dieses Verfahren ermöglicht auf die Haarbeschaffenheit abgestimmte Färbungen, die sich durch einen haarschonenden Ausgleich zwischen Ansatz und Spitzen auszeichnen, was bei der Verwendung von üblichen oxidativen Haarfärbemitteln nicht möglich ist, da zum Kuppeln der Farbstoffvorstufen immer ein Oxidationsmittel benötigt wird.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht Färbungen, die das komplette Farbspektrum abdecken und sich insbesondere durch ihre besondere Farbtintensität und Leuchtkraft, einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar (zum Beispiel zwischen Haarspitzen und Haarnachwuchs) sowie der sehr guten Haarschonung auszeichnen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## **Beispiele**

### **Beispiel 1 bis 11: Haarfärbemittel**

Farbstoff der Formel (I), (II) und/oder (III)	gemäß Tabelle 1
Steareth-20	2,8 g
Cetylstearylalkohol	12,0 g
Ethanol	20,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

Der pH-Wert wird mit 25 %igem Ammoniak auf 10 eingestellt.

5 g der vorstehenden Farbträgermasse werden mit 7,5 g einer 9 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Haarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült mit Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet. Die Färberesultate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen  $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.



Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnenchen		
			L	a	b
1	3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]-phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 1,0 g		Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
		rot	Nach dem Färben:	+27,38; +57,26;	+16,73
2	N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 1,0 g;		Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
		blau	Nach dem Färben:	+21,01; +19,43;	-37,57

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
3	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,3 g	gelb	Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
			Nach dem Färben:	+70,17;	+9,36; +73,34
4	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,92 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,3 g	grün	Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
			Nach dem Färben:	+37,58;	-19,99; +7,79

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
5	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,43 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid: 0,35 g 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 0,33 g	weinrot	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +18,40;	+5,38;	-0,67

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktzulehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
6	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,72 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,33 g 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 0,13 g	dunkel- braun	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +20,94;	+4,63;	-1,16

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
7	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,65 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,4 g 3(oder5)-[[4-[Benzyl(methylamino)phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 0,4 g	mittel- braun	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +21,83;	+5,54;	+3,00

Tabelle 1: (Fortsetzung)

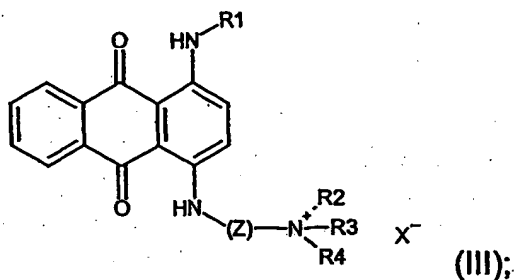
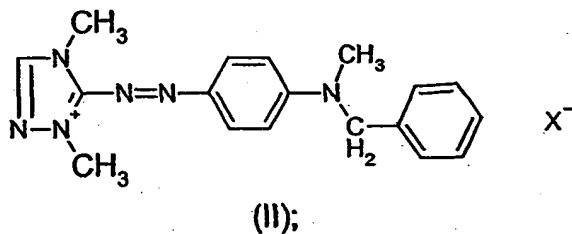
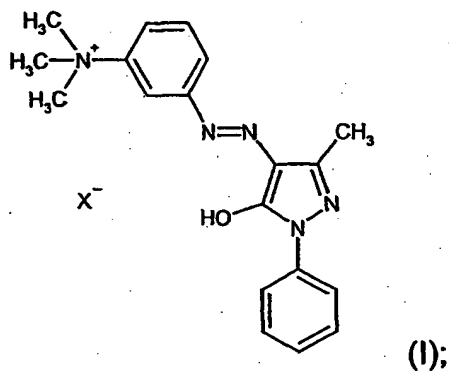
Bsp. Nr.	Direktzulehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung
8	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,65 g; N,N-Dimethyl-3-{{4-(methylanilino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl}amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,4 g 2-{{4-(Dimethylanilino)phenyl}azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51): 0,27 g	mittel- braun
9	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,50 g; 1-Methyl-4-((methyl[4-methoxy-phenyl]hydrazono)methyl)pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow 91): 0,15 g N,N-Dimethyl-3-{{4-(methylanilino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl}amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,4 g 2-{{4-(Dimethylanilino)phenyl}azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51): 0,27 g	mittel- braun

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung
10	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,72 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,33 g	dunkel- braun
11	2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51): 0,10 g 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,72 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,33 g 1,4-Dimethyl-5-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C.I. 11055; Basic Red 22): 0,12 g	dunkel- braun

# Patentansprüche

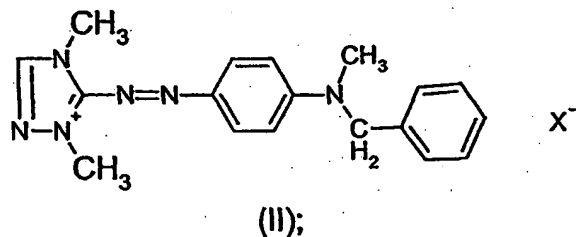
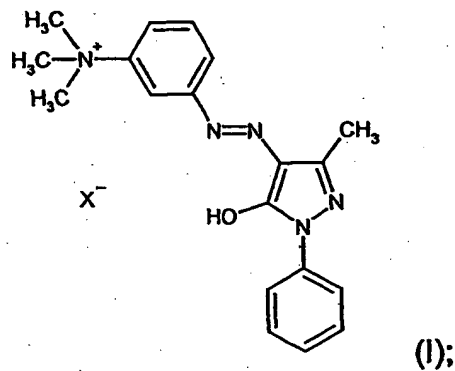
1. Gebrauchsfertiges Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist,



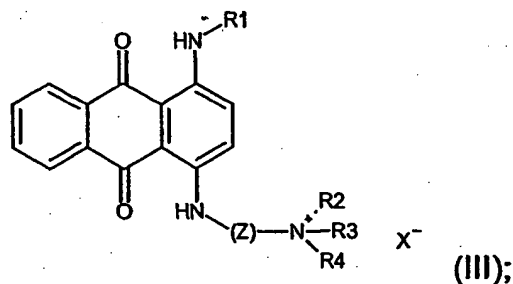


worin R1 ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt, R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; Z ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

2. Gebrauchsfertiges Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) und c) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder mindestens einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) enthält, und (d) einen basischen pH-Wert aufweist,



24



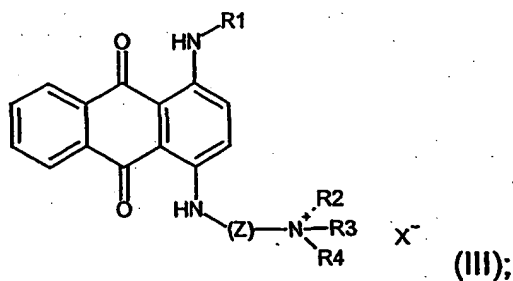
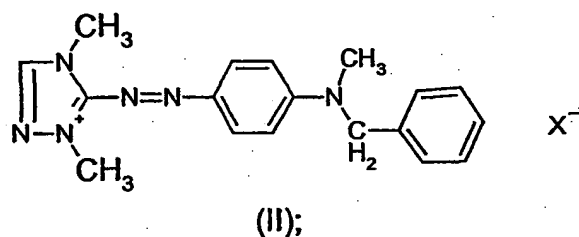
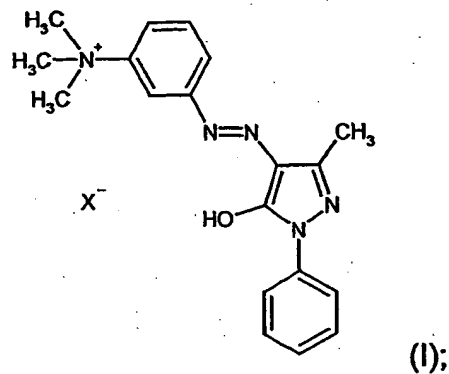
worin R1 ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt, R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; Z ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (III), in denen R1 gleich einer (C1-C4)-Alkylgruppe ist, die Reste R2 und R3 eine Methylgruppe darstellen und R4 gleich einer (C1-C4)-Alkylgruppe ist; Z einem C2- oder C3-Alkylen-Diradikal entspricht und X<sup>-</sup> ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid oder Alkylsulfat darstellt.

4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (I) das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid beziehungsweise das 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid ist.

5. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (II) das 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]phenyl]-azo]-1,2-(oder 1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-1-propanaminium-methylsulfat, N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an den Farbstoffen der Formel (I) bis (III) gleich 0,001 bis 8 Gewichtsprozent ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) weitere direktziehende und/oder oxidative Farbstoffvorstufen enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gebrauchsfertige Färbemittel einen pH-Wert von 8 bis 11 aufweist.
10. 2-Komponenten-Mittel zur Färbung von Keratinfasern, bestehend aus einer Farbträgermasse (A) und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden Komponente (B), dadurch gekennzeichnet, dass die Farbträgermasse (A) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff

der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) sowie gegebenenfalls weitere direktziehende und/oder oxidative Farbstoffvorstufen enthält,



worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt;  
**R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; **Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und

X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (I) das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid beziehungsweise das 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid ist.

12. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (II) das 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]phenyl]-azo]-1,2-(oder 1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid ist.

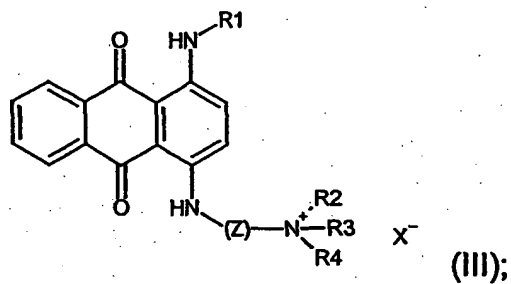
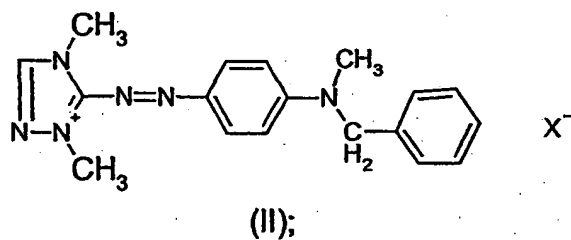
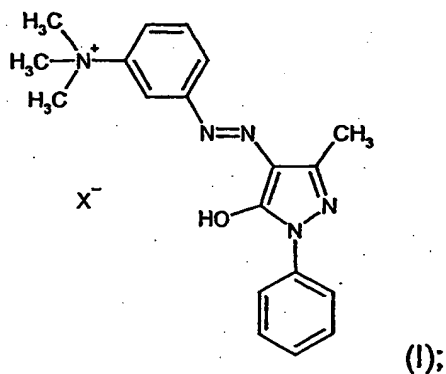
13. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-1-propanaminium-methylsulfat, N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

15. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, bei dem eine für die Färbung ausreichende Menge eines Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und das Haar nach einer Einwirkungszeit von 10 bis 45 Minuten bei 15 bis 50 °C mit Wasser ausgespült und gegebenenfalls

getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 verwendet wird.

16. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe ein Oxidationsmittel-freies Färbemittel (Farbträgermasse), enthaltend mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) sowie gegebenenfalls weitere Farbstoffe,



worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt;

**R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; **Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und **X** für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht,

auf die durch Oxidationsmittel bereits vorgeschädigten Haarpartien aufgetragen wird, und in einer zweiten Stufe die vorgenannte Farbträgermasse zunächst mit einem Oxidationsmittel vermischt wird und sodann auf das restliche Haar aufgetragen wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 vermischt wird.





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**